PROJETO DE BIORREATORES

AGITAÇÃO E AERAÇÃO EM BIORREATORES - continuação

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

UTFPR - Campus Toledo

Profa. Vitória Durães Chlusewicz – 15/05/2026

1

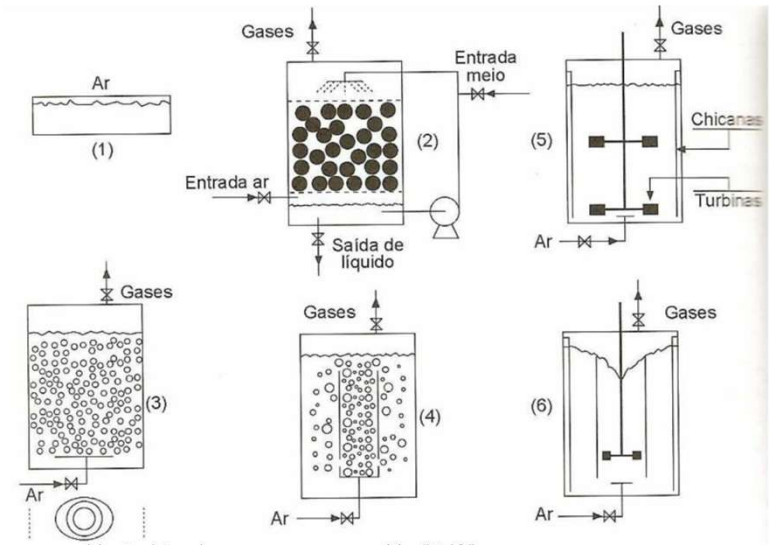
Da aula passada....

- ❑ Três fatores físico-químicos são bastante importantes no projeto de uma fermentação industrial: pH, T, O_2 dissolvido;
- ❑ Baixa solubilidade do O_2 (0,007 g/L);
- ❑ Ao longo do bioprocesso com micro-organismos há mudanças na reologia do meio → dificuldade de manutenção do sistema;
- ❑ A importância da transferência de oxigênio: Desempenho muda com escala - Dificuldade na manutenção da homogeneidade em grandes sistemas;
- ❑ Sistemas diversos para a transferência de oxigênio em biorreatores: Aeração superficial x Aeração em profundidade;

2

Da aula passada....

Aeração superficial X AERAÇÃO EM PROFUNDIDADE



(1) Bandeja ou lagoa
(2) Reator de leito fixo
(3) Coluna de bolhas
(4) "Air-lift"
(5) Tanque agitado e aerado
(6) "Draught-tube"

3

Profa. Dra. Priscila Vaz de Arruda

3

AGITAÇÃO E AERAÇÃO

❑ Transferência de O2 – Solubilidade em diferentes condições

Tabela 9.1 Valores da concentração de saturação de oxigênio dissolvido em diferentes condições

T (°C)	C_{NaCl} (M)	p_g (atm)	C_s (mg/L)	$H\left(\frac{mg}{Latm}\right)$
25	0,0	0,209	8,10	38,8
35	0,0	0,209	6,99	33,4
25	0,0	1,000	40,3	
25	0,5	1,000	34,2	
25	1,0	1,000	28,5	
25	2,0	1,000	22,7	

[O2]↓ se [NaCl]↑ [O2] ↑ se T↓ e P ↑

28

4

Da aula passada....

❑ CÁLCULO DE [O2] SATURADO – LEI DE HENRY

Propostas para cálculo da concentração de saturação:

- Para uma **solução bastante diluída** é aplicável a Lei de Henry, segundo a qual a **[O2] dissolvido no equilíbrio (saturação) é proporcional à pressão parcial de oxigênio no gás**.

$$C_S = H \times p_g$$

❑ RESISTÊNCIAS ASSOCIADAS AO TRANSPORTE DO OXIGÊNIO DA FASE GASOSA ATÉ O CONSUMO FINAL

Pode ser dividida em 2 problemas distintos:

1. **Dissolução, ou transferência do oxigênio do gás para o líquido - FORNECIMENTO do gás para o líquido – R3**
2. **Transporte do O2 dentro da célula até o local de reação** (ex. mitocôndria) - **CONSUMO do oxigênio – R7**

5

Da aula passada....

❑ Velocidade de fornecimento de oxigênio (dC/dt)

$$\mathbf{n_{O_2} = k_L(C_S - C)}$$

n_{O2}= fluxo de oxigênio por unidade de área superficial ($gO_2/m^2.h$)
k_L= coeficiente de transferência de massa da película líquida (m/h)
C_S= [O_2] dissolvido no líquido em equilíbrio com pressão parcial de O2 no seio gasoso, segundo a lei de Henry (g O_2/m^3)
C= [O_2] dissolvido no seio líquido (g O_2/m^3)

Tendo em vista que esse fluxo de oxigênio está definido por unidade de área interfacial de troca de massa, área essa de difícil quantificação quando se tem um enorme número de bolhas suspensas em um líquido, pode-se definir:

$$a = \frac{área\ de\ transferência\ de\ massa\ (m^2)}{volume\ total\ de\ líquido\ (m^3)}$$

6

Da aula passada....

$$n_{O_2} = k_L(C_S - C) \quad \Rightarrow \quad n_{O_2} \times a = k_L \times a(C_S - C)$$

Assim :

- $n_{O2}a$=velocidade de transferência de oxigênio ($gO_2/m^3.h$)
- k_La= coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (h^{-1})

Finalmente caso, **não se esteja em estado estacionário em termos de fluxo de oxigênio**, mas esteja ocorrendo uma variação da concentração de oxigênio dissolvido (C) no tempo 't', pode-se escrever que:

$$n_{O_2}a = \frac{dC}{dt}\left(\frac{gO_2}{m^3h}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{dC}{dt} = k_La(C_S - C)$$

Capítulos vistos na aula
Cap. 14 – Schimidell
Cap. 9 - Doran

Equação simples, porém que permite uma exata compreensão de todas as formas de que se dispõe para o controle da concentração de O2 dissolvido em um certo meio.

Atividade

Um estudo foi realizado com a levedura *Candida guilliermondii* a fim de se avaliar o efeito da aeração na obtenção de xilitol. Sabe-se que foi empregado xilose obtida a partir de hidrolisado hemicelulósico de casa de soja como fonte de carbono e que diferentes condições de processo foram avaliadas, conforme ilustra a Tabela 2. Neste sentido, **o que você pode dizer a respeito da aeração no processo de conversão de xilose, ou seja, como a aeração influenciou o bioprocesso?** Na sua opinião **qual a importância do sistema de aeração para a produção de xilitol? Como este parâmetro deve ser em função dos dados da tabela?** Explique, comente.

Table 2. k_La values determined for each pair of aeration and stirring rates and the kinetic parameters for *Candida guilliermondii* tested under these oxygen conditions

Stirring rate (rpm)	Aeration rate (vvm)	k_La (h^{-1})	Biomass t_f (h)	Biomass Q_x	Ethanol t_f (h)	Ethanol $Y_{p/st}$	Xylitol t_f (h)	Xylitol $Y_{p/s}$
Anaerobic[a]		0	24	0.04	12	0.5	Not detected	
300	1	8	120	0.07	24	0.4	120	0.22
600	2	46	48	0.49	12	0.2	Not detected	

t_f, time required for the maximum product concentration to be reached (h); Q_x, biomass productivity (g $(L\,h)^{-1}$); $Y_{p/s}$, product yield (g g^{-1}); *s*, substrate (xylose); *st*, total substrate (glucose, mannose, xylose, arabinose); *p*, product (ethanol or xylitol).
[a] In anaerobic condition medium was stirred at 150 rpm for homogeneity.

Fonte: Schirmer-Michel, Ângela Cristina, et al. "Effect of oxygen transfer rates on alcohols production by Candida guilliermondii cultivated on soybean hull hydrolysate." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* 84.2 (.hull hydrolysate2009): 223-228

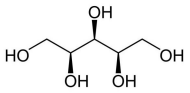
Resposta

A aeração direcionou o metabolismo da levedura *Candida guilliermondii*, alterando completamente os produtos finais formados.

- **Em ausência de oxigênio:** O metabolismo foi desviado puramente para a fermentação.
- **Em excesso de oxigênio:** O metabolismo foi desviado para produção de biomassa.

Stirring rate (rpm)	Aeration rate (vvm)	k_La (h^{-1})	Biomass t_f (h)	Biomass Q_s	Ethanol t_f (h)	Ethanol $Y_{p/st}$	Xylitol t_f (h)	Xylitol $Y_{p/s}$
Anaerobic[a]		0	24	0.04	12	0.5	Not detected	
300	1	8	120	0.07	24	0.4	120	0.22
600	2	46	48	0.49	12	0.2	Not detected	

Xilitol = metabólito intermediário.



- É preciso fornecer oxigênio suficiente apenas para a levedura iniciar a quebra da xilose mas não demais para que ela não consiga terminar a quebra.
- A aeração controla esse "gargalo" metabólico, permitindo o acúmulo do xilitol em vez de sua queima total.

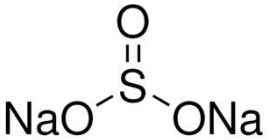
- Aeração: fator mais crítico e limitante.
- O K_La deve ser controlado em uma condição **microaeróbica.**

Nem sempre mais oxigênio = resultado melhor;

9

❑Determinação de k_La

1. **Método de sulfito**
2. **Uso de eletrodos**

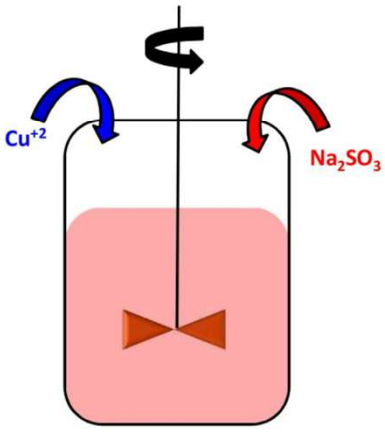


10

❑ Determinação de k_La

1. Método de sulfito - Princípio: Consiste em transferir oxigênio para uma solução de sulfito de sódio na presença de um sal de cobre como catalisador.

- Década de 1940 – sem uso de eletrodo



1. Adicionar uma solução de sulfito de sódio no reator (Na_2SO_3);
2. Adicionar uma solução de catalisador de sulfato de cobre (Cu^{+2})
3. Estabelecer agitação e aeração desejados no processo;

Reação para a oxidação total de sulfito para sulfato:

$$Na_2SO_3 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Cu^{+2}} Na_2SO_4$$ → Sulfato de sódio

4. Em um dado instante, colhe-se uma amostra e determina-se a concentração de sulfito por iodometria;
5. Determinação da concentração de sulfito de cobre por iodometria;

Ocorre a reação:

$$Na_2SO_3 + I_2 \xrightarrow{Cu^{+2}} 2NaI + CuSO_3$$

(Adição de iodo em excesso)

6. Após um certo intervalo de tempo em que se mantêm constantes as condições de aeração, colhe-se uma nova amostra e determina-se novamente a concentração de sulfito remanescente (titulação do iodo) e por estequiometria da reação, pode-se calcular a velocidade de dissolução de O2;

Titulação indireta para determinação da [O2]:

$$2\ Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

(tiossulfito de sódio) (tetrationato de sódio)

9

11

❑ Determinação de k_La

1. Método de sulfito (sem o uso de eletrodos)

7. Através da estequiometria da reação de oxidação do sulfito a sulfato na presença de oxigênio e imaginando-se que todo o oxigênio dissolvido reage instantaneamente, pode-se conhecer a velocidade de dissolução do oxigênio:

1M $Na_2S_2O_3$ /// 1M NaI /// 0,5M Na_2SO_3 /// 0,25M O_2

(tiossulfito de sódio) (iodeto de sódio) (sulfito de sódio)

8. Com a massa total de O2 transferida, o intervalo de tempo e o volume de meio, obtém-se "$n_{O2}a$" (velocidade de transferência de oxigênio)

❑ O que sabemos??? Da aula passada... $n_{O2}a$=velocidade de transferência de oxigênio

➢ $$n_{O_2}a = \frac{dC}{dt}\left(\frac{gO_2}{m^3}.h\right) \Rightarrow \frac{dC}{dt} = k_La(C_S - C)\ (6) \Rightarrow n_{O2}a = K_La * (C_S - C)$$

$C_S = H \times p_g$ **ou seja [O2] diss. na saturação é proporcional à pressão parcial de O2 no gás**

❑ Pelo método sulfito a [O2] no final da reação é igual a zero, portanto tem-se:

$n_{O2}a = kLa\ (CS - 0)$ **– já sabemos qual a relação de C_S, portanto podemos reescrever:**

$n_{O2}a = kLa * H * p_g$ ***Rescrevendo, tem-se*** $n_{02}a = K_La \times H \times p_g$ ou $n_{02}a = K_v \times p_g$

Onde k_V = coeficiente de absorção ($gO_2/m^3.h.atm$)
H = cte de Henry

10

12

❑ Considerações em relação ao método

➲ Dessa forma, conhecendo-se a massa total de oxigênio que foi transferido para o volume total de aeração, durante o intervalo de tempo entre as duas amostras, têm-se todos os dados para o cálculo da grandeza '$n_{O2}a$'. *Velocidade de transferência de O2*

➲ Neste método ("sulfito de sódio"), é necessário lembrar que se está agitando e aerando uma solução de sulfito de sódio, a qual tem **características distintas de um meio de cultura que se pretende fermentar**.

➲A diferença mais importante é que se emprega **solução salina relativamente concentrada, o que significa um meio não coalescente** – as bolhas de ar, em seu trajeto entre o fundo e o topo da coluna líquida, não se juntam, o que significa a **possibilidade de manter uma elevada área de transferência de massa (a)**, **o que pode não ocorrer em um meio de cultura.**

➲ Com isto, de uma forma geral, **obtêm-se valores da velocidade de transferência** de O2 ***MAIORES*** **do que os observados durante um processo fermentativo.**

➲**O método de sulfito permite a determinação da máxima capacidade de transferência de oxigênio**, pois se imagina nula a concentração de oxigênio na solução.

Pondo em prática

1) Determinar o coeficiente volumétrico de transferência de O2 do sistema abaixo, com base no método do sulfito de sódio:

H = 33,4 mgO2/L.atm

p_g = 0,209 atm

Dados experimentais:

C_{Na2SO3} = 0,1 mol/L – 5 minutos

C_{Na2SO3} = 0,08 mol/L – 25 minutos

❑ Determinação de k_La

2. Método dinâmico (uso de eletrodos)

2.1 – Uso de eletrodo com adição de sulfito de sódio

- **Princípio: Baseia-se no consumo de O2 na presença de sulfito de sódio até sua completa oxidação à sulfato, sendo o k_La calculado em função do Kv.**

2.2 – Método de introdução de N2 e sinal resposta

- **Princípio: Baseia-se no corte do fornecimento de O_2 e posterior alimentação do mesmo, sendo o k_La estimado na região de alimentação de ar a partir de uma curva linearizada.**

15

❑ Algumas alternativas ao método de sulfito – **uso de eletrodo com adição de sulfito de sódio (1)**

Sinal de resposta de um eletrodo imerso no líquido submetido à aeração

- Uma delas consiste em se dispor, no reator, de um eletrodo para a determinação da concentração de oxigênio dissolvido. Calibra-se o eletrodo com a aeração e a agitação a ser estudada/avaliada, o que permite calibrá-lo na posição 100%.
- Posteriormente, adiciona-se solução de sulfito de sódio, mantendo-se a agitação e a aeração, **ocorre um rápido decréscimo no sinal da sonda, até um valor zero**.
- **O sinal da sonda permanecerá baixo enquanto existir sulfito no reator (não oxidado)**. No instante em que a sonda indicar um rápido sinal ascendente, indicará o término do sulfito de sódio.
- Dessa forma, **conhecendo-se a massa de sulfito adicionada e o tempo para a sua completa oxidação obtém-se os dados necessários para determinação do Kv (e consequentemente, K_La).**
- **Vantagem: não necessita de coleta de amostras para realizar as titulações com iodo.**

16

❑ Algumas alternativas ao método de sulfito – **uso de eletrodo com borbulhamento de N_2 (2)**

Sinal de resposta de um eletrodo imerso no líquido submetido à aeração

- Outra estratégia existente para a determinação de k_La é a que utiliza apenas **o sinal de resposta** de um eletrodo imerso no líquido submetido à aeração.
- O ensaio típico para a determinação de k_La, pelo emprego de um eletrodo específico para a medida da concentração de oxigênio em um meio líquido, consiste em inicialmente **borbulhar nitrogênio no líquido, a fim de eliminar todo o oxigênio dissolvido, até que a sonda indique o valor zero.**
- A seguir, em um dado instante, **inicia-se a aeração e a agitação do meio líquido, nas condições em que se pretende obter o valor de k_La, passando-se até a atingir a saturação, ou seja, até que o eletrodo indique o valor 100%** (sonda previamente calibrada no líquido saturado em O_2).

17

❑ Algumas alternativas ao método de sulfito – **uso de eletrodo com borbulhamento de N_2 (2)**

- Durante este período, vale a equação:

$$\frac{dC}{dt} = kLa\,(CS - C)$$

- Rearranjando e integrando a equação acima, obtêm-se:

$$\underbrace{\ln\left(1 - \left(\frac{C}{C_s}\right)\right)}_{y} = \underbrace{-k_La}_{\text{Coeficiente angular}} * \underbrace{t}_{x}$$

Onde C = [O2] observada no reator e CS = [O2] na saturação

- Portanto, ao se plotar um gráfico de ln (1 – (C/Cs)) em função do tempo a partir de dados experimentais, obtêm-se uma reta cujo **o coeficiente angular fornece o valor de k_La.**

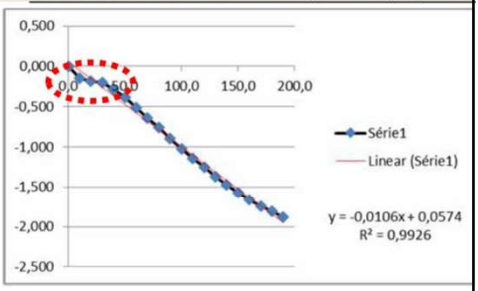
18

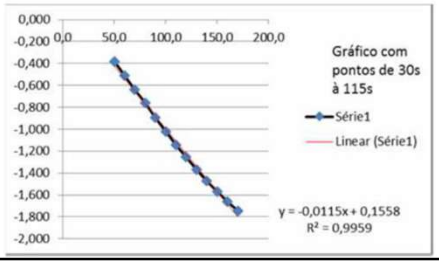
❑ EXEMPLO NA PRÁTICA APÓS O RESTABELECIMENTO DA AERAÇÃO...

Fluxo de ar (vvm)	Agitação (rpm)	Tempo (seg)	DO (%)	Ln (1-DO/100)	KLa (h-1)
		0,0	0,00	0,000	
		10,0	13,30	-0,143	
		20,0	16,80	-0,184	
		30,0	18,50	-0,205	
		40,0	25,00	-0,288	
		50,0	32,00	-0,386	
		60,0	40,00	-0,511	
		70,0	47,30	-0,641	
		80,0	53,30	-0,761	
		90,0	59,00	-0,892	
		100,0	64,00	-1,022	
0,1	475	110,0	68,10	-1,143	
		120,0	71,50	-1,255	
		130,0	74,60	-1,370	
		140,0	77,10	-1,474	
		150,0	79,20	-1,570	
		160,0	81,00	-1,661	
		170,0	82,50	-1,743	
		180,0	83,60	-1,808	
		190,0	84,70	-1,877	
		200,0			
		210,0			

Ficha para medição de KLa

Dados	Meio: Hidrolisado Hemicelulósico de palha de cana - Teste para LNBr 31/07/2012
	Agitação: 475 rpm
	Volume de meio: 1500mL vvm: 0,1 ar: 0,15L/min





Kla = -0,0115 s^{-1}
Kla = 41,4 h^{-1}

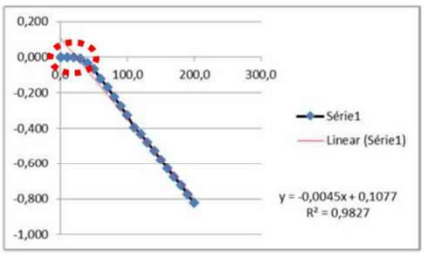
19

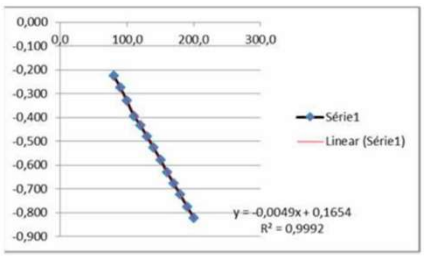
❑ EXEMPLO NA PRÁTICA APÓS O RESTABELECIMENTO DA AERAÇÃO...

Fluxo de ar (vvm)	Agitação (rpm)	Tempo (seg)	DO (%)	Ln (1-DO/100)	KLa (h-1)
		0,0	0,00	0,000	
		10,0	0,00	0,000	
		20,0	0,00	0,000	
		30,0	0,60	-0,006	
		40,0	3,30	-0,034	
		50,0	6,30	-0,065	
		60,0	11,40	-0,121	
		70,0	15,50	-0,168	
		80,0	20,10	-0,224	
		90,0	23,90	-0,273	
		100,0	27,90	-0,327	
0,1	330	110,0	32,60	-0,395	
		120,0	35,10	-0,432	
		130,0	38,00	-0,478	
		140,0	40,90	-0,526	
		150,0	43,90	-0,578	
		160,0	46,70	-0,629	
		170,0	49,10	-0,675	
		180,0	51,50	-0,724	
		190,0	53,90	-0,774	
		200,0	56,00	-0,821	

Ficha para medição de KLa

Dados	Meio: Hidrolisado Hemicelulósico de palha de cana - Teste para LNBr 31/07/2012
	Agitação: 330 rpm
	Volume de meio: 1500mL vvm: 0,1 ar: 0,15L/min





Kla = -0,0049 s^{-1}
Kla = 17,64 h^{-1}

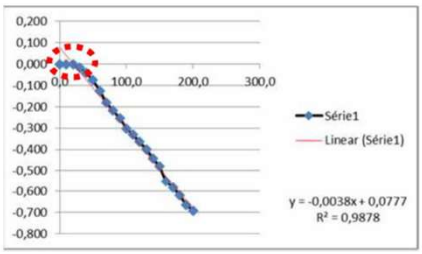
20

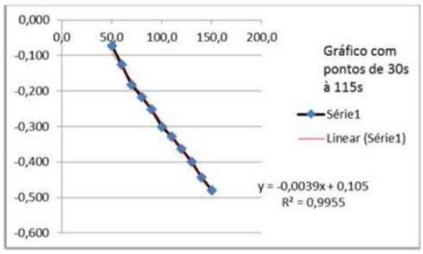
❑ EXEMPLO NA PRÁTICA APÓS O RESTABELECIMENTO DA AERAÇÃO...

Fluxo de ar (vvm)	Agitação (rpm)	Tempo (seg)	DO (%)	Ln (1-DO/100)	KLa (h-1)
		0,0	0,00	0,000	
		10,0	0,00	0,000	
		20,0	0,00	0,000	
		30,0	1,50	-0,015	
		40,0	4,00	-0,041	
		50,0	7,10	-0,074	
		60,0	11,90	-0,127	
		70,0	16,60	-0,182	
		80,0	19,50	-0,217	
		90,0	22,30	-0,252	
		100,0	26,00	-0,301	
0,1	300	110,0	28,00	-0,329	
		120,0	30,50	-0,364	
		130,0	33,00	-0,400	
		140,0	35,80	-0,443	
		150,0	38,10	-0,480	
		160,0	42,40	-0,552	
		170,0	44,10	-0,582	
		180,0	46,10	-0,618	
		190,0	48,50	-0,664	
		200,0	50,00	-0,693	

Ficha para medição de KLa

Dados	Meio: Hidrolisado Hemicelulósico de palha de cana - Teste para LNBr 31/07/2012
	Agitação: 300 rpm
	Volume de meio: 1500mL vvm: 0,1 ar: 0,15L/min





Kla = -0,0039 s^{-1}
Kla = 14,04 h^{-1}

Exercício:

2) Calcular o K_La em h^{-1}, a partir dos dados experimentais da Tabela abaixo. Considere CS = 100% de OD.

t (s)	C (%OD)
0	0,0
4	0,2
9	0,4
15	5,0
22	10,0
31	20,0
43	30,0
60	40,0
76	50,0

C/C_S → $1-(C/C_S)$ → $\ln [1-(C/C_S)]$

$$\ln\left(1-\left(\frac{C}{C_s}\right)\right) = -k_La * t$$

y = Coeficiente angular x

ATIVIDADE (EM DUPLAS/TRIOS)

1. Escolha um artigo que avalie: a) diferentes velocidade de agitação ou b) taxas de aeração ou c) uso de diferentes tipos de impelidores ou ainda d) meios/líquidos com diferentes viscosidades e que correlacione estes parâmetros com a determinação do k_La. (envie o artigo junto com a atividade).
2. Defina o que é o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio e por que este é importante em bioprocessos?
3. Identifique e descreva sobre o método de determinação de k_La empregado no artigo.
4. Quais foram as condições que otimizaram o valor de k_La? Esta condição coincidiu com a condição de otimização do bioproduto em questão? Comente, justifique.
5. Por fim, descreva como o kLa pode impactar a produtividade de um bioprocesso envolvendo microrganismos aeróbios?